

Translation of Abstract of Japanese Unexamined Publication

No. 69339/1997

1. Applicant: Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.
2. Appln. Number: 246858/1995
3. Date of Application: August 30, 1995
4. Title of the Invention:

PROCESS FOR FORMING A PATTERN

5. SUMMARY

[Problem]

To provide a process for forming a pattern of a fluorescent substance which is excellent in adhesion property (an adhesive condition) to a substrate at the edge of a fluorescent substance formed by baking.

[Means for solution]

In order to form a pattern of a fluorescent substance for a fluorescent display, after a layer comprising an acrylic resin is formed on the substrate surface, a photosensitive resin composition layer containing a fluorescent substance is laminated and exposed by using a pattern mask.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-69339

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01J 9/227			H01J 9/227	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-246858

(22) 出願日 平成7年(1995)8月30日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 杉田 裕輔

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 出水 司

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 パターン形成法

(57) 【要約】

【課題】 焼成により形成された蛍光体の端部における基板への密着性（固着状態）に優れた蛍光体のパターン形成法を提供すること。

【解決手段】 蛍光表示体用の蛍光体パターンを形成するにあたり、基板表面にアクリル系樹脂からなる層を設けた後、蛍光体含有感光性樹脂組成物層を積層し、次いでパターンマスクを介して露光を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光表示体用基板上に蛍光体のパターンを形成するにあたり、基板表面にアクリル系樹脂からなる層(A)を設けた後、蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)を積層し、次いでパターンマスクを介して露光を行うことを特徴とするパターン形成法。

【請求項2】 アクリル系樹脂からなる層(A)が感光性樹脂組成物層(A1)であることを特徴とする請求項1記載のパターン形成法。

【請求項3】 感光性樹脂組成物層(A1)が予めフィルム化されていることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成法。

【請求項4】 感光性樹脂組成物層(A1)の蛍光体含有量が0～15重量%であることを特徴とする請求項2または3に記載のパターン形成法。

【請求項5】 感光性樹脂組成物層(A1)に含有される蛍光体量aと蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)に含有される蛍光体量bの重量比a/bが0～0.5の範囲にあることを特徴とする請求項2～4いずれか記載のパターン形成法。

【請求項6】 アクリル系樹脂からなる層(A)がアクリル系粘着剤層(A2)であることを特徴とする請求項1記載のパターン形成法。

【請求項7】 アクリル系粘着剤層(A2)がアクリル酸n-ブチルとアクリル酸の共重合体を主成分とすることを特徴とする請求項6記載のパターン形成法。

【請求項8】 蛍光表示体用基板が予め隔壁を設けられ、なることを特徴とする請求項1～7いずれか記載のパターン形成法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光表示体用基板上の蛍光体パターンの形成方法に関し、更に詳しくは、プラズマディスプレイパネル(PDP)、液晶表示装置、蛍光表示装置、混成集積回路等の蛍光表示体の製造時に有用な蛍光体のパターン形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、各種平板ディスプレイの開発が盛んに行われており、中でもPDPが注目を浴びており、今後ラップトップ型パソコンの表示画面から、各種電光掲示板、更には、いわゆる「壁掛けテレビ」へとその用途は拡大しつつある。そして、このPDPの表示パネルのセル内には、色表示のための蛍光体が塗布されており、加電圧によりセル内の封入ガスで発生した紫外線で該蛍光体が発色するのである。

【0003】この蛍光体が形成される蛍光体表示用基板には、平面のものと平面上にガラス等の隔壁を設けたものの2種類があり、これらの基板表面への蛍光体の固定方法としては、従来より各色蛍光体を分散させたフォトレジストのスラリー液をスクリーン印刷により塗布する

方法(特開平1-115027号公報、特開平1-124928号公報)や隔壁で形成されたセルの内部に該スラリー液を流し込む方法(特開平2-155142号公報)等により、基板平面上やセル内に他の樹脂等と共に蛍光体を塗布したり、流し込んだりした後、焼成処理により該樹脂等を消失せしめて蛍光体のみを基板表面上やセル内に固着させる方法が試みられているが、いずれの場合もスラリー状のフォトレジストを使用しているため塗布前或いは流し込む前に必ず蛍光体の分散状態を確認する必要があり、蛍光体の沈殿等の分散不良が生じた場合には再分散処理をしなければならず、安定した蛍光体の固着を行うためには細心の注意が必要であった。かかる問題点を解決すべく本出願人は先に蛍光体を含有せしめたフォトレジストフィルム(特開平6-273925号公報)を提案した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のフォトレジストフィルムにより、蛍光体の輝度のバラツキや蛍光体含有レジストの保存安定性は改善されたものの、該フィルムを基板に直接貼着する方法では、特に隔壁が形成された基板においては、焼成により基板上に固着された蛍光体の端部に基板からの浮きが発生することが判明し、改善の必要性が生じてきた。

【0005】

【問題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、かかる問題点を解決すべく鋭意研究をした結果、蛍光表示体用基板上に蛍光体のパターンを形成するにあたり、基板表面にアクリル系樹脂からなる層(A)を設けた後、蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)を積層し、次いでパターンマスクを介して露光を行うことにより、焼成により形成された蛍光体パターンの基板への密着性(固着状態)が優れ、蛍光体パターンの端部における浮きも認められず、特に隔壁が形成された基板上においても非常に良好な蛍光体のパターン形成が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明で基板表面に積層されるアクリル系樹脂からなる層(A)とは、一般のアクリル系樹脂であればよく、特に限定されることはないが、(A)の上に積層される蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)との相性等を考慮すれば、アクリル系樹脂をベースポリマーとする感光性樹脂組成物層(A1)或いはアクリル系粘着剤層(A2)が好ましい。

【0007】アクリル系樹脂をベースポリマーとする感光性樹脂組成物層(A1)について更に詳述すれば、該(A1)は感光性樹脂組成物よりなる層で該感光性樹脂組成物はベースポリマー(イ)、エチレン性不飽和化合物(ロ)、光重合開始剤(ハ)からなる。該ベースポリマー(イ)は、(メタ)アクリレートを主成分とし、必要

10

20

30

40

50

に応じてエチレン性不飽和カルボン酸や他の共重合可能なモノマーを共重合したアクリル系共重合体である。又アセトアセチル基含有アクリル系共重合体を用いることもできる。

【0008】ここで(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどが例示される。

【0009】エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸が好適に用いられ、そのほか、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸、あるいはそれらの無水物やハーフエステルも用いることができる。これらの中では、アクリル酸とメタクリル酸が特に好ましい。稀アルカリ現像型とするときは、エチレン性不飽和カルボン酸を15~30重量%程度(酸価で100~200mg KOH/g程度)共重合することが必要である。他の共重合可能モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテルなどが例示できる。

【0010】エチレン性不飽和化合物(ロ)としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレートなどの多官能モノマーがあげられる。これらの多官能モノマーと共

に、単官能モノマーを適量併用することもできる。

【0011】単官能モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどがあげられる。

【0012】ベースポリマー(イ)100重量部に対するエチレン性不飽和化合物(ロ)の割合は、10~200重量部、特に60~120重量部の範囲から選ぶことが望ましい。エチレン性不飽和化合物(ロ)の過少は硬化不足、可とう性の低下、現像速度の遅延等を招き、エチレン性不飽和化合物(ロ)の過多はドライフィルム化したときのコールドフローや粘着性の増大を招き好ましくない。

【0013】更に、光重合開始剤(ハ)としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、ナフトキノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、p, p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、p, p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p, p'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ピバロインエチルエーテル、1,1-ジクロロアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、ヘキサアリールイミダゾール二量体、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2'-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、フェニルグリオキシレート、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベソスパロン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、トリプロモフェニルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、などが例示される。

【0014】このときの、光重合開始剤(ハ)の総配合割合は、ベースポリマー(イ)とエチレン性不飽和化合物(ロ)との合計量100重量部に対し1~20重量部程度とするのが適当である。かかる感光性樹脂組成物に

は、そのほか蛍光体、染料（着色、発色）、密着性付与剤、可塑剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、溶剤、表面強力改質材、安定剤、連鎖移動剤、消泡剤、燐化剤、などの添加剤を適宜添加することができる。中でも蛍光体

（二）の添加については、感光性樹脂組成物層（A1）上に積層される蛍光体含有感光性樹脂組成物層（B）との関係で特に配慮されるべきものである。

【0015】即ち、感光性樹脂組成物層（A1）に含有される蛍光体量  $a$  は、蛍光体含有感光性樹脂組成物層（B）に含有される蛍光体量  $b$  よりも少なく、その含有量は 0 ~ 15 重量% で、感光性樹脂組成物層（A1）に含有される蛍光体量  $a$  と蛍光体含有感光性樹脂組成物層（B）に含有される蛍光体量  $b$  の重量比  $a/b$  は 0 ~ 0.5 の範囲にすることが好ましい。更に好ましくは蛍光体量  $a$  が 7 重量% 以下で、蛍光体量  $a$  と蛍光体量  $b$  の重量比  $a/b$  は 0 ~ 0.25 の範囲である。該蛍光体量  $a$  が 15 重量% を越えると焼成後の蛍光体の密着性が低下するので好ましくなく、又蛍光体量  $a$  と蛍光体量  $b$  の重量比  $a/b$  が 0.5 を越えても焼成後の蛍光体の密着性が低下して好ましくない。

【0016】尚、上記の蛍光体（二）としては、特に限定されないが、希土類オキシハライド等を母体とし、この母体を付活剤で付活したものが好ましく、例えば紫外線励起型蛍光体としては、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $YVO_4:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ （以上赤色）、 $Zn_2GeO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $LaPO_4:Tb$ （以上緑色）、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 、 $BaMgAl_{16}O_{27}:Eu$ （以上青色）等が挙げられ、その他の蛍光体としては、 $Y_2O_3S:Eu$ 、 $\gamma-Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 、 $(ZnCd)S:Ag+In_2O_3$ （以上赤色）、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $ZnS:Ag, Cu, Al$ 、 $(ZnCd)S:Cu, Al$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn, As$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Gd_2O_2S:Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ 、 $ZnO:Zn$ （以上緑色）、 $ZnS:Ag+赤色顔料$ 、 $Y_2SiO_3:Ce$ （以上青色）等を使用することもできる。

【0017】又、該蛍光体（二）を感光性樹脂組成物中に配合させる方法としては、特に限定されず公知の方法、例えば上記の感光性樹脂組成物に所定量の蛍光体（二）を添加して、十分混合攪拌して蛍光体（二）を均一に分散させる方法等がある。アクリル系樹脂からなる層（A）の上に積層される蛍光体含有感光性樹脂組成物層（B）は、上記の感光性樹脂組成物層（A1）と同様の方法で得られるもので、該（A1）と異なる点は上述の如く蛍光体（二）の含有量である。勿論その他の（イ）~（ハ）等の化合物やその配合量について、（A1）と（B）は同じであってもよく、又上記記載の範囲内において（A1）と（B）は異なる組成のものであってもよい。但し、蛍光体（二）については、蛍光性の点から同

じ組成のものを用いることが好ましい。

【0018】また、蛍光体含有感光性樹脂組成物層（B）に用いられる感光性樹脂組成物においては、ベースポリマー（イ）100重量部に対するエチレン性不飽和化合物（ロ）の割合は、10~200重量部、特に60~120重量部の範囲から選ぶことが望ましい。エチレン性不飽和化合物（ロ）の過少は硬化不良、可撓性の低下、現像速度の遅延を招き、エチレン性不飽和化合物（ロ）の過多は粘着性の増大、コールドフローを招く傾向にある。かかる（蛍光体含有）感光性樹脂組成物を用いて層（A1）或いは（B）を形成するにあたっては、上記の（蛍光体含有）感光性樹脂組成物を液状レジストとして用いることは、勿論可能であるが、添加剤等の分散安定性、塗布厚の均一性、貯蔵安定性、作業性等を考慮すれば、該樹脂組成物をあらかじめフィルム化して、ドライフィルムレジスト用積層体（フォトレジストフィルム）としたものを用いる方が有利である。

【0019】該ドライフィルムレジスト用積層体の具体的な作製方法としては、上記の（蛍光体含有）感光性樹脂組成物をポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルムなどのベースフィルム面に塗布した後、その塗布面の上からポリエチレンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルムなどの保護フィルムを被覆してドライフィルムレジスト用積層体とすることができ、特に隔壁が形成された基板の時は、（A1）や（B）からなるドライフィルムレジスト用積層体には柔軟性が要求されるためベースフィルムあるいは保護フィルムも柔軟性に富んだポリビニルアルコール、ナイロン、セルロース等のフィルムを用いることが好ましい。

【0020】又、該層（A1）及び（B）の厚みはそれぞれ1~100 $\mu m$ 及び10~70 $\mu m$ が好ましく、更に好ましくは10~70 $\mu m$ 及び20~50 $\mu m$ である。特に（ガラス）隔壁が形成された基板を対象とするときは、該層（A1）の厚みは該隔壁の高さの30%以上が好ましく、更には50%以上が好ましい。又、該層（A1）及び（B）の厚み比（A1）/（B）についても、（A1）/（B）=1/5~5/1の範囲が好ましい。次にアクリル系粘着剤層（A2）について詳述する。

【0021】該アクリル系粘着剤層（A2）に用いられるアクリル系粘着剤としては、公知のものが用いられ、該アクリル系粘着剤の主成分であるアクリル系樹脂の構成成分としては、ガラス転移温度の低く柔らかい主モノマー成分やガラス転移温度の高く硬いコモノマー成分、更に必要に応じ少量の官能基含有モノマー成分が挙げられる。

【0022】具体的には、アクリル酸エチル、アクリル酸  $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル等のアルキル基の炭素数2~12程度のアクリル酸アルキルエステルやメタク

リル酸  $\alpha$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアルキル基の炭素数 4~12 程度のメタクリル酸アルキルエステルなど主モノマー成分が挙げられ、前記のコモノマー成分としては、アクリル酸メチルやメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等のアルキル基の炭素数 1~3 のメタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレンなどが挙げられる。

【0023】前記以外に官能基含有モノマー成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、グルタコン酸、イタコン酸等の多価カルボン酸、及びこれらの無水物等のカルボキシル基含有モノマーや 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等や N-メチロールアクリルアミド等のヒドロキシル基含有モノマー等の他に(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0024】かかる官能基含有モノマー成分のうちで、特にカルボキシル基含有モノマーの使用が好ましい。かかる主モノマー成分の含有量は、他に含有させるコモノマー成分や官能基含有モノマー成分の種類や含有量により一概に規定できないが、一般的には上記主モノマーを 50 重量%以上含有させることが好ましい。本発明のアクリル系樹脂は、主モノマー、コモノマー、更に必要に応じて官能基含有モノマーを有機溶剤中でラジカル共重合させる如き、当業者周知の方法によって容易に製造されるもので、主成分の共重合成分としてはアクリル酸  $\alpha$ -ブチルとアクリル酸が好適に用いられる。

【0025】前記重合に用いられる有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、 $n$ -プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられる。前記ラジカル重合に使用する重合触媒としては、通常のラジカル重合触媒であるアソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ- $t$ -ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどが具体例として挙げられる。

【0026】かかるアクリル系粘着剤を用いて基板上にアクリル系粘着剤層(A2)を形成するには、該アクリル系粘着剤をスプレー法、スクリーン印刷法、ロールコーター法等の公知の方法で塗布すればよい。該層(A2)の乾燥塗布厚みは 1~100  $\mu\text{m}$  が好ましく、更に好まし

くは 10~70  $\mu\text{m}$  である。上記の(A1)或いは(A2)と(B)を用いた蛍光体のパターン形成法について、以下に詳述する。

【0027】本発明のパターン形成に使用される基板としては、電極を配したガラス製基板、ガラス隔壁を形成したガラス製基板、電極を配したセラミック基板等が挙げられるが、中でも PDP 製造時に用いる電極を配したガラス製基板である所謂ITO 膜基板に特に有用で、更には前述したようにガラス隔壁が形成された PDP 用基板に殊に有用である。以下、ガラス隔壁が形成された該基板上へのパターン形成について、順次説明するが、ガラス隔壁を有しない平面状の基板についても同様にパターン形成をすることができ、又同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0028】(ガラス基板へのラミネート)本発明の最大の特徴は、蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)(ドライフィルムレジスト)をガラス基板にラミネートする前に、予め上記の(A1)や(A2)等のアクリル系樹脂層(A)を該基板表面(ラミネート面)に形成しておくことである。ガラス隔壁が形成された基板上に、上記の(A1)や(A2)等のアクリル系樹脂層(A)を形成させる方法としては、該ガラス隔壁の高さが 50  $\mu\text{m}$  程度以下の場合、(A1)のときは前述の感光性樹脂組成物をスプレー法、スクリーン印刷法、ロールコーター法等の公知の方法によって塗布するか、ドライフィルムレジスト用積層体の場合は保護フィルム又はベースフィルムを剥離して圧着する方法が採用され、又(A2)のときは、上記感光性樹脂組成物と同様スプレー法、スクリーン印刷法、ロールコーター法等の公知の方法によって塗布する方法が採用されるが、ガラス隔壁の高さがそれ以上に高いときは凸型等を用いて感光性樹脂組成物やアクリル系粘着剤を凹部に押し込む方法も採用し得る。乾燥塗布厚みは、前述の如く 1~100  $\mu\text{m}$  の中から好適に選択される。かかる方法でアクリル系樹脂層(A)が形成された後、(A1)と同様の要領で(B)が積層される。

【0029】(露光)前面ガラスの陽極固定面(ガラス基板)に上記の(A)及び(B)を積層させた後、

(B)表面上に保護フィルム又はベースフィルムを介してパターンマスクを密着させて露光する。この時必要に応じて、(B)からなるドライフィルムレジスト用積層体を 2 枚以上積層することも可能である。また、(B)が粘着性を有しないときは、前記保護フィルム又はベースフィルムを剥離してからパターンマスクを該感光性樹脂組成物層(B)に直接接触させて露光することもできる。露光は、通常紫外線照射により行い、その際の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプなどが用いられる。紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って、硬化の完全を図ることもできる。

【0030】(現像)露光後は、硬化レジスト上のフィ

ルムを剥離除去してから現像を行う。本発明の蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)は稀アルカリ現像型であるので、露光後の現像は、炭酸ソーダ、炭酸カリウムなどのアルカリ1~2重量%程度の稀薄水溶液を用いて行う。

【0031】(焼成)上記処理後のガラス基板を500~550℃で焼成を行い、ガラス基板上に蛍光体(二)を固着させる。このようにして、ガラス基板上に蛍光体(二)を固着させることができるのである。フルカラーのPDPを形成するためには、赤色、青色、緑色のそれぞれの蛍光体(二)を含有する(B)からなるドライフィルムレジスト用積層体を用いて上記の(ラミネート)~(現像)を繰り返し行って焼成することで作製することができる。(但し、(B)を積層する前に(A1)を硬化させた場合や(A2)を用いる場合などにおいては、(B)のラミネートのみを繰り返した後に焼成すればよい。)

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中「%」、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

実施例1

(ドーブの調整)下記のベースポリマー(イ)46部、下記のエチレン性不飽和化合物(ロ)54部、下記処方の光重合開始剤(ハ)8部を混合して樹脂組成物を調製した。

ベースポリマー(イ)

メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸の共重合割合が重量基準で55/8/15/22である共重合体(酸価143.3、ガラス転移点66.3℃、重量平均分子量8万)

エチレン性不飽和化合物(ロ)

トリメチロールプロパントリアクリレート/ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート/エチレンオキサライド変性フタル酸アクリレート(共栄社油脂工業株式会社製)の重量比20/10/6の混合物

光重合開始剤(ハ)

ベンゾフェノン/p, p'-ジエチルアミノベンゾフェノン/2, 2-ビス(o-クロロフェニル)4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールの重量比8/0.15/1の混合物

【0033】(ドライフィルムの作製)上記のドーブを、ギャップ4ミルのアプリケーションャーを用いて厚さ20μmのポリエステルフィルム上に塗工し、室温で1分30秒放置した後、60℃、90℃、110℃のオーブンでそれぞれ3分間ずつ乾燥して、レジスト厚20μmのドライフィルムとして(ただし保護フィルムは設けていない)、感光性樹脂組成物層(A1)からなるドライフィルムレジスト用積層体を作製した。又上記のドーブに下

記の蛍光体(二)を30部加えて同様に蛍光体含有感光性樹脂組成物層(B)からなるドライフィルムレジスト用積層体(レジスト厚20μm)を作製した。

蛍光体(二)

(Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu (平均粒径:4±2μm)

【0034】(ガラス基板へのラミネート)ガラス基板(高さ0.15mm、幅0.1mmのガラス隔壁が0.25mmの間隔で直線上に形成され、かつ厚みが0.1~1μm程度の導電性回路が表面に形成されたITO膜基板で、形状は200mm×200mm×2mm)表面に上記の(A1)からなるドライフィルムレジスト用積層体を熱圧着ロール(100℃、3kg/cm<sup>2</sup>)にてラミネートして、ベースフィルムを剥離後、(B)からなるドライフィルムレジスト用積層体を同様にラミネートした。

【0035】(露光、現像)ラミネート後、全面に200μm角上下左右260μmピッチの露光部分が形成されるようにパターンを該レジスト表面において、オーク製作所製の露光機HMW-532Dにて3kw超高压水銀灯で40mjの露光を行った。露光後15分間のホールドタイムを取った後、20℃において1%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を用いて、最少現像時間の1.5倍の時間で現像した。

【0036】(焼成)現像後に焼成炉内で、室温から550℃まで1時間で上昇させ樹脂分を焼失させた。かかる方法で得られた焼成後の蛍光体パターン(200μm角)をSEM(走査電子顕微鏡)にて観察して、蛍光体パターン端部(ガラス間隔のコーナー部)のガラス基板からの浮き上がり高さ(μm)を調べて、以下の基準により密着性を評価した。

◎ --- 全く浮き上がりが認められず  
○ --- 浮き上がり高さが10μm未満  
× --- 浮き上がり高さが10μm以上

【0037】実施例2~5

実施例1において、(A1)に上記の蛍光体(二)を1部(実施例2)、4部(実施例3)、10部(実施例4)、15部(実施例5)それぞれ添加した以外は、実施例1と同様の評価を行った。なお、実施例3ではITO膜基板に代えて銀ペーストの電極基板を用いた。

実施例6、7

実施例4において、(B)中の蛍光体(二)の含有量を40部(実施例6)及び50部(実施例7)に変化させた以外は、実施例1と同様の評価を行った。

実施例8

実施例1において、感光性樹脂組成物層(A1)に代えて、下記組成よりなるアクリル系粘着剤層(A2)を用いて、基板上に乾燥厚み50μmの層を設けた以外は、実施例1と同様の評価を行った。

【0038】実施例9

実施例1において、感光性樹脂組成物層(A1)を形成後

全面露光し、(B)をラミネートした以外は、実施例1と同様の評価を行った。

#### 実施例10

実施例1において、ガラス隔壁が形成されていないガラス基板を用いた以外は実施例1と同様の評価を行った。

#### 比較例1

実施例1において、感光性樹脂組成物層(A1)を設けなかった以外は、実施例1と同様の評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

[0039]

[表1]

	密着性
実施例1	○
2	○
3	○
4	○
5	○
6	○
7	○
8	○
9	○
10	○
比較例1	×

[0040]

#### 【手続補正書】

【提出日】平成8年9月26日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0027】本発明のパターン形成に使用される基板としては、電極を配したガラス製基板、ガラス隔壁を形成したガラス製基板、電極を配したセラミック基板等が挙

【発明の効果】本発明の蛍光体のパターンを形成法は、予めアクリル系樹脂層を基板上に形成させた後、蛍光体含有感光性樹脂組成物層を積層し、その後パターンマスクを介して露光・現像した後、焼成するので、焼成により形成された蛍光体の基板への密着性（固着状態）が優れ、蛍光体の端部における浮きも認められず、特に隔壁が形成された基板上に非常に良好な蛍光体のパターン形成が得られ、PDP、蛍光表示装置、混成集積回路等の蛍光表示体の製造時に使用でき、下地基材の異なるPDPの製造に大変有用である。

げられるが、中でもPDP製造時に用いる電極を配したガラス製基板である所謂ITO膜基板に特に有用で、更には前述したようにガラス隔壁が形成されたPDP用基板に殊に有用である。以下、ガラス隔壁が形成された該基板上へのパターン形成について、順次説明するが、ガラス隔壁を有しない平面状の基板についても同様にパターン形成をすることができ、又同様の効果が得られることは言うまでもない。